

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—205357

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 179/18  
A 01 N 37/16  
C 07 C 178/00  
C 11 D 7/54

識別記号

庁内整理番号  
8018—4H  
7419—4H  
6660—4H

⑭ 公開 昭和59年(1984)11月20日

発明の数 5  
審査請求 未請求

(全 26 頁)

⑮ 過酸素化合物の製造方法

⑯ 特 願 昭59—74830

⑰ 出 願 昭59(1984)4月13日

優先権主張 ⑱ 1983年4月14日 ⑲ イギリス  
(GB) ⑳ 10081  
㉑ 1983年10月26日 ㉒ イギリス  
(GB) ㉓ 28655

⑳ 発 明 者 ウィリアム・ロナルド・サンダーソン

㉔ 出 願 人 インテロックス・ケミカルズ・リミテッド  
イギリス国ロンドン市ダブリュー  
ー1アール・オー・ビー・イー  
・ハノーバースクエア14番地  
㉕ 代 理 人 弁理士 秋沢政光 外1名

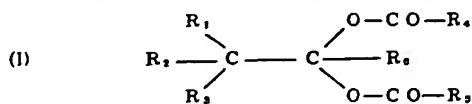
明細書の浄書(内容に変更なし)  
明 細 書

1. 発明の名称

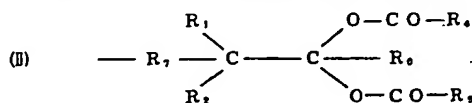
過酸素化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 過酸化水素またはその付加物または過酸化水素を発生する何か他の化合物を一般式(I)



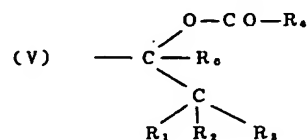
[式中、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は各々水素及び低級アルキル基から選択され、そして  $R_3$  は水素、低級アルキル及びアリール基及び式(II)及び(III)



で表わされる基から選択され、ここで  $R_1$  は炭素-炭素結合またはアルキレン2価基を示し、 $R_2$

(1)

及び  $R_3$  は各々水素または低級アルキル、またはアリール、アルアルキルもしくはアルカリール基を示し、更に  $R_3$  は式(N)- $R_3$ -CO-O- $R_3$  で表わされる基からも選択でき、ここで  $R_3$  はアルキレン2価基を示し、そして  $R_3$  はビニルまたはアルキル置換ビニル基または式(V)



で表わされる基を示す]で表わされるペルオキシ酸発生剤と接触させる工程を含むペルオキシ酸の生成方法。

(2) (a) 過酸化水素またはその付加物または過酸化水素を発生する化合物及び(b)特許請求の範囲第(1)項記載の式(I)で表わされるペルオキシ酸発生体を含む組成物。

(3) 式(I)における  $R_1$  及び  $R_2$  は各々水素を示し、そして  $R_3$  及び  $R_3$  は各々水素または低級アルキル

(2)

基を示す特許請求の範囲第(1)または(2)項記載の方法または組成物。

(4)  $R_1$  は式(II)または(III)で表わされる基を示し、式中 $R_1$  は1、2または3個の環状炭素原子を含み、非置換または1個以上の $C_1$ - $C_4$ アルキル基により更に置換されている2価基を示す特許請求の範囲第(1)または(2)項記載の方法または組成物。

(5)  $R_1$ 、 $R_2$  及び $R_3$  は水素を示す特許請求の範囲第(4)項記載の方法または組成物。

(6)  $R_1$  は水素または低級アルキルもしくはフェニルもしくは置換フェニル基を示す特許請求の範囲第(1)~(5)項のいずれか一つの項に記載の方法または組成物。

(7)  $R_1$  は低級アルキルまたはフェニルまたは置換フェニル基である特許請求の範囲第(6)項記載の方法または組成物。

(8)  $R_1$  は1個以上の $C_1$ - $C_4$ アルキル基により置換されていてもよい2~10個の環状炭素原子を含有するアルキレン2価基を示す特許請求の範囲第(6)項記載の方法または組成物。

(3)

(14)  $R_1$  及び $R_2$  の一方は $C_1$ - $C_4$ 鎖長アルキルまたはシクロアルキル基を示し、そして他方は $C_1$ - $C_4$ アルキルまたはフェニル基を示す特許請求の範囲第(1)項記載の方法または組成物。

(15)  $R_1$  及び $R_2$  の一方は非置換または基中に $C_1$ - $C_4$ 原子を与えるようアルキル置換されたシクロヘキシル、ペンチル、ヘキシルまたはヘプチル基から選択される特許請求の範囲第(14)項記載の方法または組成物。

(16) ペルオキシ酸発生剤はエチリデンシクロヘキサカルボキシレートアセテート、エチリデンヘプタノエートアセテート、エチリデンオクタノエートアセテート及びエチリデン2-エチルヘキサノエートアセテートから選択される特許請求の範囲第(15)項記載の方法または組成物。

(17) ペルオキシ酸発生剤及び過酸化水素またはその発生剤は2:1から1:2の当量モル比で接触される特許請求の範囲第(1)~(16)項のいずれか一つの項に記載の方法または組成物。

(18) 過酸化水素、ペルオキシ酸発生剤及び乳化

(5)

(9)  $R_3$  は $C_1$ - $C_4$ ポリメチレン2価基を示す特許請求の範囲第(8)項記載の方法または組成物。

(10)  $R_3$  はメチルまたはフェニル基である特許請求の範囲第(1)~(9)項のいずれか一つの項に記載の方法または組成物。

(11) ペルオキシ酸発生剤は1、1、4-トリアセトキシブト-3-エン、1、1、4、4-テトラアセトキシブタン、1、1、5-トリアセトキシペント-4-エン及び1、1、5、5-テトラアセトキシペンタンから選択される特許請求の範囲第(10)項記載の方法または組成物。

(12) ペルオキシ酸発生剤はエチリデンジアセテート、エチリデンジベンゾエート、エチリデンベンゾエートアセテート及びこれら3種に対応するイソプロピリデンエステルから選択される特許請求の範囲第(3)項記載の方法または組成物。

(13) ペルオキシ酸発生剤はエチリデンアジペートジアセテート及びエチリデンアセレートジアセテートから選択される特許請求の範囲第(10)項記載の方法または組成物。

(4)

する他の乳化剤からなる水性酸性エマルジョンの形態をした特許請求の範囲第(2)~(17)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(19) 水性相は2~5のpHを有する特許請求の範囲第(18)項記載の組成物。

(20) ペルオキシ酸発生剤及び過酸化水素は1:1ないし2:3の当量比で存在する特許請求の範囲第(18)または(19)項記載の組成物。

(21) その中の過酸化水素の濃度はその1~20重量%である特許請求の範囲第(18)、(19)または(20)項記載の組成物。

(22) その中の過酸化水素の濃度はその4~8重量%である特許請求の範囲第(21)項記載の組成物。

(23) その中のペルオキシ酸発生剤の割合がその1~35重量%である特許請求の範囲第(18)~(22)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(24) 乳化剤の使用量はペルオキシ酸発生剤の10~70重量%である特許請求の範囲第(23)項に記載の組成物。

(25) エマルジョンの重量に対して3~20%の

(6)

過酸化水素30～85%の水及び10～30%のペルオキシ酸発生剤を、及びペルオキシ酸発生剤の重量に対して10～70%の乳化剤を含む特許請求の範囲第(15)～(21)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(26) 少なくとも活性剤の重量で水溶性乳化剤を含有する特許請求の範囲第(23)項記載の組成物。

(27) 活性剤の割合は1～15重量/重量%であり、そして乳化剤の割合は5～30%の範囲から選択される特許請求の範囲第(26)項記載の組成物。

(28) エマルジョンが目視的に澄澄であるために充分な乳化剤を含有する特許請求の範囲第(18)～(27)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(29) 乳化剤は水溶性アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、アルコールスルフェート、線状アルキルベンゼンスルホネート及び/またはスルホスクシネートのアルキルエステルから選択される特許請求の範囲第(18)～(28)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(30) 2:1以下の対乳化剤重量比でC<sub>8</sub>～C<sub>18</sub>炭

(7)

ロビオネート誘導体及びエチレングリコール、ジエチレングリコールもしくはプロピレングリコールのモノプロピルもしくはモノブチルエーテルまたはそれら2種以上の混合物から選択される特許請求の範囲第(32)項記載の方法または組成物。

(34) 溶媒はその重量の2倍以下のアニオン性またはノニオン性界面活性剤を含有する特許請求の範囲第(32)または(33)項記載の方法または組成物。

(35) 少なくとも55重量/重量%の溶媒/界面活性剤、及び35重量/重量%以下の活性剤及び40重量/重量%以下の過酸化水素水溶液を含む特許請求の範囲第(32)、(33)または(34)項記載の方法または組成物。

(36) 過酸化水素水溶液成分に対する過酸化水素の濃度は10～30重量/重量%である特許請求の範囲第(17)項記載の方法または組成物。

(37) 過酸化水素水溶液、活性剤及び溶媒/界面活性剤各々について三角座標グラフ用紙にプロットしたとき30.15.55; 20.25.55; 10.20.70; 10.10.80; 及び30.10.60の5

(9)

素鎖を有する脂肪族アルコールを含有する特許請求の範囲第(18)～(29)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(31) 過酸化水素水溶液、活性剤及び乳化剤各々について三角座標グラフ用紙にプロットしたとき、65.10.25; 45.30.25; 25.15.60; 及び30.10.60の頂点座標を有する四辺形内にある特許請求の範囲第(18)～(30)項のいずれか一つの項に記載の化合物。

(32) 組成物が陽性過酸化水素水溶液及びペルオキシ酸発生剤をグリコール、またはグリセロールまたは短鎖グリコールのオリゴマーまたは飽和脂肪族エーテルもしくはエステル誘導体からなり、125～450の分子量を有する溶媒中に溶解した溶液の形態をしている特許請求の範囲第(1)～(17)項のいずれか一つの項に記載の組成物またはそれを用いる方法。

(33) 溶媒は平均分子量200～400のポリエチレングリコール、ジもしくはトリエチレングリコール及びそれらのモノアセテートもしくはモノブ

(8)

点により画定された五角形面積内である特許請求の範囲第(32)～(36)項のいずれか一つの項に記載の方法または組成物。

(38) 特許請求の範囲(1)～(16)項のいずれか一つの項に記載したペルオキシ酸発生剤を溶解し、かつ過酸化水素発生性過酸塩を懸濁させた少なくとも1種の界面活性剤を含有する実質的に非水性液体成分及び所望ならば洗剤ビルダー及び/または1種以上の洗剤助剤を含む洗浄用組成物。

(39) 液体成分の5～95重量/重量%は液体アルコール、ポリオール、ポリグリコール、アミノアルコール、ヒドロキシル基のエステルもしくはエーテル誘導体、またはアミン、またはアミノアルコールのN-アシルもしくはN-アルキル誘導体から選択された溶媒からなる特許請求の範囲第(38)項記載の組成物。

(40) 液体成分は少なくとも1種のノニオン性界面活性剤及び少なくとも1種のアニオン性界面活性剤を含有する特許請求の範囲第(38)または(39)項記載の組成物。

(10)

(41) 過酸塩はペルオキシホウ酸ナトリウム水合物である特許請求の範囲第(38)～(40)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(42) 5～30重量部の活性化剤、5～20重量部の過酸塩、0～30重量部のビルダー及び0～10重量部の助剤を含有し、固形分が組成物の5～15重量部を占め、残部を溶媒／界面活性剤混合物が占める特許請求の範囲第(38)～(41)項のいずれか一つの項に記載の組成物。

(43) 物品または表面を、特許請求の範囲第(2)～(42)項のいずれか一つの項に記載の組成物と、もし必要ならば界面活性剤含有組成物と共に接触させることを含む物品または表面の洗浄方法。

(44) pH 7.5～10 で行なわれる特許請求の範囲第(43)項記載の方法。

(45) 特許請求の範囲第(2)～(43)項のいずれか一つの項に記載の組成物を媒体と接触させることを含む媒体の消毒方法。

(46) pH 3～9 で行なわれる特許請求の範囲第(45)項記載の方法。

(11)

ため過酸素化合物含有添加剤が広く入手できる。過酸素塩は80℃を越す温度でより効果的に機能するが、最近ではそれら自体またはそれらの仕上げ剤もしくは染料が高温洗浄温度に暴露されると悪影響を受けることがある合成繊維を衣料及び家庭用織物製品に使用する傾向があり、そのためより低温、例えば周囲温度から60℃の範囲での洗浄に増々興味を示されてきた。更に興味は1970年中途からのエネルギーコストの実質的な増加により一層強められた。過酸素化合物がこのような低温において効果的であるためには、これが上述した過酸塩より活性であり、従つて、より活性な過酸素化合物またはそれらを活性化するため過酸塩に添加できる化合物、すなわち活性剤のいずれかを見い出すため多くの機関によつて相当な研究努力が払われた。しかし、いずれの方法もそれら自体の欠点があつた。活性剤の使用は貯蔵または輸送中にそれらが過酸塩から分離し、従つて洗浄性能が一貫性に欠けることにより阻まれることがあり、洗浄実施中両者が同時に溶解されなければ

(13)

(47) 本明細書中に記載した任意の新規な特徴または特徴の任意の新規な組合せを用いた、ペルオキシ酸種を生成するためのまたはそれを漂白または消毒に使用するための各々特許請求の範囲第(1)または(2)項記載の方法または組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は過酸素化合物に関し、より詳しくは活性剤からの有機ペルオキシ酸の生成に、更にこのような活性剤を含有する組成物及びこのような活性剤の使用及び特に洗浄、漂白または消毒のためのこれらを含有する組成物に関する。

長年に亘り欧州市場向けの多くの洗浄または消毒用組成物は酸化剤として作用する過酸素化合物、漂白剤及び少なくともある程度の消毒剤を含有するのが普通であつた。特に、洗浄または漂白用組成物の場合、過酸素化合物は典型的には水溶液中で過酸化水素を発生するペルオキシホウ酸ナトリウム四水和物またはペルオキシ炭酸ナトリウムのような粒状アルカリ金属過酸塩であつた。同様に、米国内では、他の洗浄用組成物と組合せて使用する

(12)

ならないことはほとんどの洗濯機において得られる限定された洗浄時間中で活性系の発現を不完全なものにしてしまうことがあり、かつ多くのものが洗浄用組成物中の各種の他の成分と破壊的に相互作用することがある。一方、より活性な過酸素化合物は問題がないわけではない。第一に、それらの多くは単独で貯蔵したときでさえ、比較的不安定であり、そしてこの不安定性は洗浄組成物の残りのものと配合することにより増加され、このような化合物の多くはいささか扱いにくく、熱衝撃、衝撃、または他の妨害に対して敏感になる。現在する活性系に関連する問題を考慮すると、性質の有利な組合せを有する代替的を見つけることが依然必要である。

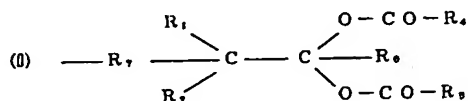
活性剤を見い出す初期の頃ある程度の間歇を築めた一群の化合物はカルボン酸エステルである。これらのうち最も初期のものの一つは英国特許第836988号及び対応する米国特許第2955905号であり、これは任意試験にて1.5%の予定値より高い力価を与えるエステルの使用を提案してい

(14)

る。驚くべきことに、本発明者は本明細書中に記載した特定のエステルは上記試験に不合格であり、応々にして合格値の半分未満の力価を与えるが効果的な活性剤として作用でき、従つて、このことはこの試験が無差別に適用できるのではなく、この試験を有効にするために明細書中には与えられていない追加の情報が必要としていることを示していることを見出した。この試験に加え、明細書はエステルが非置換低級脂肪族アルデヒドのような容易に酸化されうる加水分解生成物を生成してはならないと開示している。上記の指示に従つて、明細書は使用できる7種の様々な名称の下位概念群のエステルを挙げており、各々に包含される例を挙げているが、勿論これらの例は非置換低級脂肪族アルデヒドを生成するかもしれないエステルについて何も言及していない。これら7種の下位概念群の化合物の一つ、下位概念群(e)は過度に重視されてはいない下位概念群であり、例えばアルデヒドのアシル化により得られるような同一炭素に結合した2個のエステル基を含有している化合物

(15)

〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は各々水素及び低級アルキル基から選択され、そして $R_4$ は水素、低級アルキル及びアリール基及び式(II)及び(III)

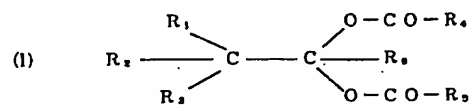


で表わされる基から選択され、ここで $R_1$ は炭素一炭素結合またはアルキレン2価基を示し、 $R_2$ 及び $R_3$ は各々水素または低級アルキル、またはアリール、アルアルキルもしくはアルカリール基を示し、更に $R_4$ は式(N)  $-R_5-CO-O-R_6$  で表わされる基からも選択でき、ここで $R_5$ はアルキレン2価基を示し、そして $R_6$ はビニルまたはアルキレン置換ビニル基または式(V)

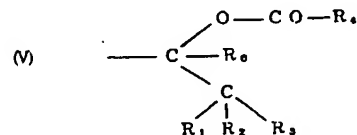
(17)

物からなり、ベンズアルデヒドジアセテート及びグリコール性アルデヒドトリアセテートを初め5種の例が与えられている。本発明者は自己の活性剤に関する研究の過程で上述の化合物を試験し、これらが最初は固体生成物であるが、周囲空気に暴露すると急速に悪臭を発生して固体の酸化が起きてしまい、このことは化合物が特に貯蔵不安定であるかまたは好ましくない貯蔵特性を示すことを示していることを見出した。従つて、上記の特許明細書は非置換低級脂肪族アルデヒドから誘導されうるものの使用を思いとどませる以外は、各種エステル化合物の実用的価値その他に関して何ら明確な指針を与えていない。

本発明の一観点によれば、過酸化水素またはその付加物または過酸化水素を発生する何か他の化合物を一般式(I)



(16)



で表わされる基を示す)で表わされるペルオキシ酸発生剤と接触させる工程を含むペルオキシ酸種の生成方法が提供される。

このように2種の上記の試薬を接触させることにより、式 $R_4CO_2H$ または $R_5CO_2H$ で表わされるペルオキシ酸が容易に得られることが見出された。過酸化水素より活性なこれらペルオキシ酸種は特に漂白、酸化にあるいは消毒/衛生に有用である。

本発明の第二の観点によれば、(a)過酸化水素またはその付加物または過酸化水素を発生する化合物及び(b)上記した一般式(I)で表わされるペルオキシ酸発生剤を含む組成物が提供される。特定な実施態様によれば、組成物は使用時点で生成され、また他の実施態様によれば、組成物は貯蔵可能な

(18)

固体または液体として形成される。

ペルオキシ酸発生剤において、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、 $R_3$ が追加の基から選択される場合を除き、互いに同一であつてあるいは異なつていてもよく、そして同様に、 $R_4$ 及び $R_5$ は一方が追加の基から選択される場合を除き互いに同一であつてもよく、あるいは異なつてもよい。普通 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のうち少なくとも1個は水素である。多くの望ましい態様において、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は各々水素を示し、 $R_4$ は水素またはメチルもしくはエチルを示し、そして $R_4$ 及び $R_5$ は低級アルキル、特に $C_1$ - $C_3$ 、及びアリール、特にフェニル及び低級アルキル置換フェニルから選択される。換言すれば、 $R_4$ 及び $R_5$ の一方は、ある望ましい態様において、 $C_1$ - $C_3$ アルキルからなり、そして他方は $C_6$ - $C_{10}$ アルキルまたはアリール基、例えば上記のフェニル及び置換フェニル基及びエチルもしくはメチル基で置換されていてもよい $C_6$ 、 $C_7$ 、 $C_8$ 鎖長アルキル基を示す。 $R_4$ が $R_5$ と異なる場合、2種の異なるペルオキシ酸が生成される。かくして、有利に

(19)

の、特に1、2または3個の環状炭素原子を含有する。好適には、基 $R_4$ 及び $R_5$ は上述したように選択せらる。従つて、非常に望ましいペルオキシ酸発生剤には1, 1, 4, 4-テトラアセトキシブタン及び1, 1, 5, 5-テトラアセトキシペンタン並びに1, 1, 4-トリアセトキシブト-3-エン及び1, 1, 5-トリアセトキシペント-4-エンが含まれる。また、 $R_4$ 及び $R_5$ の少なくとも一方が二塩基性脂肪族エステル基を示す他の態様において、 $R_4$ は通常2~10個の環状炭素原子を含み、すなわち、非分枝2個基の点からスクシネート、グルタレート、アジベート、スベレート、アゼレート及びドデカンジオエートをそして分枝2個基の点からトリメチルアジベートを包含する。もし存在する場合、 $R_5$ のアルキル置換基は応々にして $C_1$ - $C_3$ である。このような二官能性エステル中のgemエステルから離れたエステル基部はエノールエステル結合の一部を、特にフェノール基と共に形成するのが特に望ましい。あるいは、離れた基がエステル化されておらず、遊離カルボ

(21)

は、このようなgemジエステルは同時に2種の異なるタイプのペルオキシ酸を生成でき、従つて、例えば親水性及び疎水性活性剤の混合物のように活性剤混合物の配合に伴なう問題もなくより広い範囲の汚れに対処できるという利点を有する。特に望ましいペルオキシ酸発生剤にはエチリデンジアセテート、エチリデンジベンゾエート及びエチリデンアセテートベンゾエート並びに対応するイソプロピリデンエステルが含まれる。他の発生剤にはエステル基の一方がアセテートまたはプロピオネートであり、そしてエステル基の他方がシクロヘキサンカルボキシレート、ヘキサノエート、ヘプタノエート、オクタノエート、2-エチルヘキサノエートまたは3, 5, 5-トリメチルヘキサノエートであるエチリデンまたはイソプロピリデンgemジエステルが含まれる。

$R_4$ が式(II)または(III)で表わされる基である他の望ましい態様において、2個基はgemジエステルであるいはエノールエステルで終わる。このような化合物において、 $R_4$ は応々にして8個以下

(20)

ン酸として残存できるようにすることもできる。有利には上述したペルオキシ酸発生剤の多くは周囲温度やその付近で液体である。このことは、例えば、これらが例えば清浄化、洗浄または漂白に使用中容易に水性媒体中に分散できるため、ペルオキシ酸の濃度の局在化の可能性を最小に抑制し、かつ固体ペルオキシ酸発生剤を使用しなければならぬ場合粉末により起きる刺激等の問題を避けることができることを意味する。

更に、gemジエステルがアルファ-オメガジアルデヒドから誘導されている場合、ジアルデヒドの予備生成の一方法は分子の一端がビニルエステル基で他端がアルデヒド基で終っているある物質を与えることができることが理解されよう。なお、このような方法から得られうるビニルエステル及びgemジエステル含有生成物は本発明の範囲に包含されることをここで明確にする。

今までに周囲温度で液体であり、かつペルオキシ酸発生剤として作用できる各種の化合物が提案されてきたことが理解されよう。このような化合

(22)

物の一例が酢酸ビニルである。残念ながら、酢酸ビニルは様々な替むべき特徴を有するが、広汎な使用に対するその利用可能性はそのいささか低い引火点により阻まれ、やはりその結果それを実質的な割合で含有する液体組成物の引火点も下げている。有利には、このような化合物と比較して、本発明によるペルオキシ酸発生剤はペルオキシ酸発生に関し実質的に匹敵する活性を有し、しかも実質的により高い引火点を有する。このことは本発明化合物及びそれらを実質的な割合で含有する液体組成物は従つて貯蔵も輸送もより安全であることを意味する。しかも、本発明化合物はまた容易な生分解性、低い毒性及び窒素及び燐の不存在という利点を保持している。

本発明によるエステルは本明細書中以下に記載する一般経路のいずれかを用いて製造でき、方法の選択は成分部分の官能性に応じて行なわれる。第一の方法は下記の式

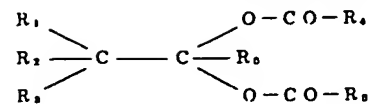
(23)

理解されよう。

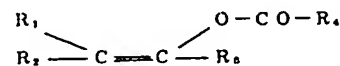
強酸、例えば、反応媒体中に可溶の強有機酸、例えばメタンスルホン酸またはパラトルエンスルホン酸、及び／または強無機酸、例えば硫酸または過硫酸の存在下で、反応は望ましくは少なくとも40℃、好ましくは少なくとも60℃そして好むには100℃以下の温度で行なわれる。100℃未満の沸点を有する反応混合物の場合、蒸気温度ないしその±5℃の温度を用いるのが好むにして最も好便である。

液体出発物質が酢酸ビニルの場合、混合物は約80℃で蒸留するが、当然、他のエノールエステルの場合、蒸留温度は変化する。100℃を越す温度がある種のエノールエステルの場合使用されるが、重合の危険が高くなる。反応は通常、エノールエステルの実質的な割合で転換してgemジエステル、あるいは場合によりジエステル混合物を形成してしまふまで数時間行なわれる。これは例えば試料中のカルボン酸の残留濃度を定期的に測定することにより決定できる。少なくとも1/2

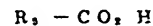
(25)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は全て一官能性であり、そのうち少なくとも1個は水素を示し、実用上好ましくは3個全てがそうであり、 $R_4$ は水素またはアルカリを示し、そして $R_4$ 及び／または $R_5$ は一または二官能性基を示す)で表わされるgemジエステルの製造に容易に適用できる。最も広義に表現すると、方法1は式



で表わされるエノールエステルを式



で表わされるカルボン酸と触媒の存在下で反応させることを含む。更に、各端がエノールエステルまたはカルボン酸で終っている化合物は上記した一官能性化合物となるよう置換されることができ、反応体のモル比はそれに応じて調整されることが

(24)

時間、応々にして少なくとも3時間、典型的には12時間以内、そして応々にして4～8時間の反応時間を使用するのが普通である。

硫酸触媒が通常分離してくるので、その後、実用上必須ではないが、反応混合物を周囲温度またはその付近まで冷却した後、反応混合物を水及び／または酢酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム等の後和なアルカリ性水溶液で洗浄し、水性及び有機相を分離することによつてこの分離が達成される。

反応混合物を更に精製するのが好ましく、これは40～2500paの減圧下で蒸留することにより、かつ／またはいかなる低沸点性出発物質も不純物もストリッピングしてしまふことにより達成できる。

関連する別の経路は同一の出発物質を用いているが、触媒として酸を含有または生成する酢酸水銀(II)またはパラジウム(II)系を用いる。このような経路においては、反応温度は通常周囲温度より高く、しかし蒸気温度より低く、特に40～70℃

(26)

であり、通常3時間を越え、特に5～8時間の反応時間である。その後、そして特に反応混合物をほぼ周囲温度まで冷却した後、触媒は金属イオン封鎖剤、典型的にはエチレンジアミン四酢酸または関連アミノ化合物、の水溶液で洗浄することにより除去できる。その後、反応混合物の分離及び精製は前掲経路に従うことができる。

この技術は特にエステル基が異なる場合のペルオキシ酸発生剤の生成に良好に用いられることが理解されよう。このような化合物は特別の利点を有することができ、例えば、安息香酸及び酢酸ビニル間の反応により容易に得られるエチレンベンゾートアセテートは著しく臭いが少なく、従つて特に貯蔵中エノールエステルによりかつそれから誘生した酢酸により応々にして実質的に嫌にならうる家庭内及び工業的両ユーザーに対して、受けがよくなる。

第二の一般的方法において、一般式

(27)

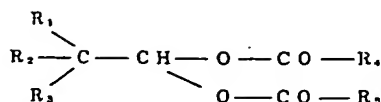
エステルが生成されたとき停止できる。反応時間は通常3時間であり、多くの場合、4～6時間であるが、100℃付近の温度では多少より長い時間が好ましい。

反応を停止した後、混合物は好ましくは100℃より低温で水洗することにより水溶性カルボン酸塩を除去し、好ましくは例えば無水酢酸の添加により乾燥させる。その後、より純粋な生成物は、未反応アルデヒド及びカルボン酸をストリップし、更に分別蒸留することにより得られる。

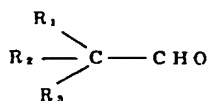
実際は、応々にしてジアルデヒド基の各々で gem ジエステルが生成されているもの及びアルデヒド基の一つから gem ジエステルが生成されかつ他のアルデヒドからエノールエステルが生成されているものの混合物が得られる。

本発明によるペルオキシ酸発生方法を実施するための第二の必須成分は過酸化水素または使用中過酸化水素を生成できる化合物である。このような化合物には過酸化水素の各種の無機または有機化合物との付加物があり、このうち最も広く使用

(29)



で表わされる化合物及び一端がエノールエステルでそして他端が gem ジエステルで、あるいは両端が gem ジエステルで終っている対応する化合物が得られる。この方法では、式



で表わされるアルデヒドまたは対応するジアルデヒドを、好ましくは脱水の後、式  $R_4 - CO - O - CO - R_5$  または  $R_5 - CO - O - CO - R_4$  で表わされる無水物と、またはこの2種の無水物  $R_4 COOCOR_5$  及び  $R_5 COOCOR_4$  の混合物とカルボン酸、特に酢酸、アルカリもしくは可溶性アルカリ土類金属塩の存在下、80℃より高い、好ましくは100℃より高い温度で、好ましくは反応混合物の凝縮温度ないしその付近で反応させる。混合物は例えば間歇的サンプリングにより監視でき、所望量の gem ジ

(28)

される付加物は炭酸ナトリウム過酸化水素化合物であり、これは応々にしてペルオキシ炭酸ナトリウムと呼ばれる。他の付加物には硫酸ナトリウム過酸化水素化合物、過酸化水素を混合硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムまたは硫酸ナトリウムと塩化カリウムに添加することにより得られた過酸塩 (persalt)、過酸化水素のゼオライトとの付加物、あるいは過酸化水素化合物が含まれる。特に重要な他の過酸化水素発生性化合物にはペルオキシホウ酸ナトリウム (sodium perborate) が含まれ、応々にしてこれは四水和物または一水和物の形態をしているが、三水和物としても使用可能である。これらの化合物はそのまままたは他の成分、例えば界面活性剤、金属イオン封鎖剤、ビルダー、pH調整剤、緩衝剤、安定剤、加工添加剤または洗浄用組成物、清浄用組成物、消毒用組成物もしくは漂白用添加物の任意の他の公知成分と混合して導入できる。

過酸化水素または過酸塩のペルオキシ酸発生剤との早すぎる相互作用を避けるため、2種の成分

(30)



は使用点に別個に導入することができるが、またあるいは基質中に吸着させてもよいし、または液体処方中に配合してもよい。

GR-A-836988 中の下位概念群(e)の特定されたジエステルを含有する関連した処方と比較して著しく高められた貯蔵安定性を示す液体処方が、本発明の gem ジエステルペルオキシ酸発生剤を酸性水性エマルジョン中に乳化する量の乳化剤、好ましくは無理なくマッチ（適合）する乳化剤と共に配合することにより得られる。「マッチする」という語は乳化剤または乳化剤の組合せが活性剤の HLB 値と実質的に同一の HLB 値を有することを意味する。乳化剤及びペルオキシ酸発生剤の HLB 値がより緊密にマッチすればする程液体体系がマイクロエマルジョンの形態で比較的高い濃度の発生剤を含有できる傾向が大きくなる。しかしながら、必然の結果として、乳化剤対発生剤の比が増加するにつれ、本明細書中いずれ明らかにされるように、HLB 値のマッチングの程度が緩和される。

(31)

EDTMP) を含有する市販の過酸化水素溶液を脱イオン水で希釈することにより得られ、かつ応々にして乳化時に活性剤からの有機酸の少割合のものが水性相中に移行しうる。組成物の pH は容易に監視でき、必要ならば適当な酸または塩基を導入することにより好ましい範囲に調整することができる。水性相は更に少量の増粘剤、例えば組成物の約 0.5 重量%のキサントゲンを含有でき、正確な量は所望の粘度を得るため製造業者が適宜変化せしめる。

組成物中の活性剤の濃度は通常 1~35 重量%の範囲から選択され、普通少なくとも 3 重量%であり多くの態様において 10~30 重量%である。多くの有用な組成物は 3~10 重量%/重量%の範囲の活性剤を含有している。勿論、過酸化水素に対して同様なモル比を達成するためにはより低分子量の活性化剤よりいささか高い濃度でより高分子量の活性化剤を存在させる傾向があることが理解されよう。かくして、100 以下の当量分子量を有する活性剤のいくつかの態様において、活性剤

(33)

本明細書中に記載したエマルジョンにおいて、過酸化水素の濃度は組成物の重量に対して、通常少なくとも 1%, 望ましくは少なくとも 3%, そして好便には 20% 以下でありそして非常に応々にして 10% 以下である。本発明組成物の多くにおいて、過酸化水素の濃度は組成物の 4~8 重量%の範囲である。水性相の残部は水からなり、これは実際組成物重量の 30~85% の範囲であることが多い。水性相中の過酸化水素の濃度が相中 35 重量%/重量%以下であり、かつ応々にしてこの基準で 10~35 重量%/重量%であるのが好ましく、またこのような濃度が組成物に対する 10 重量%/重量%未満の総ペルオキシド濃度に対応することが理解さよう。

水性相はまた酸性 pH、好ましくは pH2~pH5、特に pH2~pH3.5 を生じるのに十分な水溶性の酸を含有する。このような pH は応々にして、エマルジョンの水性相中に実際に少量の酸性安定剤、例えばピロリン酸及び/または 1 種以上の磷酸（特にアミノメチレン磷酸、例えば DTPMP 及び

(32)

の割合は好ましくは 10~20 重量%であり、100 を越し 130 以下の当量分子量を有する活性剤の場合、対応する割合は好ましくは 15~25% であり、そして 130 を越える分子量を有する活性化剤の場合、対応する割合は好ましくは 20~30 重量%である。

使用できる乳化剤の量は広い範囲で見出される。乳化剤の使用量を評価する一つの好便な方法はこれを存在する活性剤の量と関連されることである。当然、処方中どの程度活性剤及び乳化剤がマッチしているか考慮する必要もあり、これらが適切にマッチしている場合にのみ、低い相対量の乳化剤を使用する。この前提条件をもとに、通常乳化剤の使用量は活性剤に対して少なくとも 5 重量%であり、実際多くの望ましい組成物の場合、適切にマッチした乳化剤/活性剤系に対して 10% 程度であり、そして活性剤に対して 100 重量%/重量%未満の乳化剤を用いて優れた乳化剤を達成することができる。しかし、約 50% 以下の乳化剤を使用したときは、これがマクロエマルジョンを形

(34)

成する傾向がある。当然、100多を越える乳化剤も所望ならば使用してもよいが、マッチした系の場合、これは応々にして、例えば洗浄性能を改善する目的で、本発明のいくつかの非エマルジョン観点において正当化されることが見出されるであろう。しかしながら、それ程マッチしていない系においては、100重量/重量多を越す乳化剤を用いるのがエマルジョン安定性にとって有益でありうる。通常、エマルジョン中の乳化剤の全重量割合は60重量/重量多以下である。

活性剤/乳化剤に関するHLB値のマッチングが多量の乳化剤を用いる本発明の開示の内容とどの程度関連させうるかは、乳化剤対活性剤の重量比が一般に少なくとも4:1であり、場合により2:1から4:1であり、かつ1~10重量/重量多の活性剤濃度範囲であることを前提にして、水溶性アニオン性乳化剤、例えばアルキルベンゼンスルホネート、アルコールスルフェートまたはスルホスクシネートから清澄なエマルジョンが生成できるといふ事実から測りうる。これらの値よ

(35)

ルスルフェート及び/またはスルホスクシネートと1種以上の水溶性アルキルフェノール及び/またはエトキシ化脂肪アルコールもしくは酸、アルカノールアミンまたは他のエトキシ化ノニオン性乳化剤の混合物が使用できる。混合物の比は広い範囲から選択でき、アニオン性対ノニオン性乳化剤の比は通常10:1から1:10の範囲である。3:1ないし1:3の好ましい範囲においてかつ、そうすることにより組成物が厳密にマクロエマルジョンであるよりむしろ清澄である領域を拡大することが応々にして可能である。多くの場合、2種のタイプの乳化剤間のこのような協働が乳化剤系2~3重量部当り1部の活性剤を含有する清澄な組成物を生成することを可能にする。優れた一例は2:1から1:2の比のノニルフェノールエトキシレート及びスルホスクシネートを含む。

乳化剤の一部、主要部分または全量は応々にして予め活性化剤と混合され、その後、過酸化水素水溶液中に分散されるが、このような量は多くの

(37)

り低いながらも1:1である乳化剤対活性剤の比において、エマルジョンは主としてマクロエマルジョンであるが、これは2相のみからなる。すなわち容易に3相系に分離しないことが分るであろう。

好適な乳化剤のリストが欧州特許明細書第92932A号 第10及び11頁に記載されている。同様な特性または予想できる差異を有する特性を有する掲載された乳化剤の1種以上に非常に似た他の乳化剤があることが理解されよう。例えば、PEG400モノステアレートはリスト中のPEG400モノラウレート乳化剤より約1.4単位低いHLB値を有し、POE(20)セシルアルコール(エーテル)は対応するPOE(10)セシルアルコール(エーテル)より2.8高いHLB値を有する。不飽和乳化剤を不飽和活性剤とマッチさせるのが応々にして望ましく、またその逆もしかりである。

更に、乳化剤-混合物、例えば1種以上のアルキルベンゼンスルホネート及び/またはアルコー

(36)

場合、活性化剤重量の100~50多を占める。しかしながら、乳化剤の組合せのあるものにとつては水性相中に予めまたは後で混合することが可能であり、特にアニオン性乳化剤について、このような場合、活性化剤に対して50重量多以下の、典型的には少なくとも5重量多のこのような乳化剤をこのように水性相に添加できる。有利には、ある態様において、例えばアニオン性乳化剤並びにノニオン性乳化剤を用い、かつ活性剤の少なくとも約半量の乳化剤を使用することにより、透明なエマルジョンを得ることができると見出された。アニオン性乳化剤の全量または一部は既して処方者の一存によりいずれかの相に添加される。

また、特にアニオン性乳化剤と共働させるため、応々にして2:1以下のそれに対する重量比でC<sub>8</sub>~C<sub>12</sub>鎖長を有する中庸重量脂肪族アルコールを使用できる。

上記の成分に加え、組成物はまた1種以上の染料または香料、好ましくは過酸化化合物の攻撃に

(38)

対してはつきりした抵抗を有するものを通常0.5重量%未満の量で含有できる。組成物は吸収剤物質の漂白に使用できるため、処方に光学的増白剤を添加するのも有利である。このことは通常2重量%以下の量で、応々にして0.5~1%で使用されるであろうが、やはり過酸化化合物による攻撃に対して抵抗がなければならない。

乳化剤対活性剤の高い比を用いる場合、通常の骨の基本洗浄用組成物と組合せて使用したとき、ノニオン性対アニオン性界面活性剤のそれら自体のバランスを確立し従つて乳化剤対活性剤の比較的低い比を用いた場合起こりうる界面活性剤に敏感な汚れの洗浄を損う恐れを最小に抑えることができる。漂白活性剤組成物を得ることができる。

更に、別の方法は本明細書に記載したタイプの組成物の使用により易化されることが理解されよう。この後者の方法において、漂白活性剤組成物は選択した洗浄用組成物と組合せて使用するのに適合させることができ、従つて漂白の有益さが界面活性剤に敏感な汚れの洗浄を著しく干渉するこ

(39)

性剤、乳化剤、過酸化水素及び水を用い、下記の一連の工程により製造できる。

1. 70℃以下の温度で活性剤を少なくとも主重量部の乳化剤と混合することにより、両成分を緊密に接触させることにより有機相を生成する工程。
2. 別個に、通常50℃未満の温度で、そして好ましくは10~25℃で過酸化水素及びもしあれば残部が乳化剤の水溶液を、特に後者がアニオン性ならばエマルジョン中にその所望量を与えるのに充分な過酸化水素濃度で調製し、但し、該濃度は応々にして水性相の5~25重量%の範囲で選択される工程。
3. 乳化剤及び活性剤を含む有機相へ適切な重量比で過酸化水素水溶液を導入し、次いでまたは同時に得られた混合物を有機相を分散させるのに充分な剪断力に、2相混合により得られた自然温度でかける工程。

例えばその中に活性剤を保持することによりみられるように特に良好な貯蔵安定性を示す別の液体処方において、活性剤及び過酸化水素水溶液は

(41)

となくその洗浄用組成物の性能を増大する。これは漂白用組成物の乳化剤系を洗浄用組成物中の界面活性剤にマッチさせ、そして高い濃度の乳化剤を使用してその中にそれに対して比較的低い比の選択した活性剤を導入することにより達成できる。

通常、水性相はエマルジョンの少なくとも25%を、そして有機相は75%未満を占める。本明細書に記載した多くのエマルジョンにおいて、過酸化水素水溶液は組成物の40~95重量%を占め、そしてそれと呼応して有機相、主に活性剤及び乳化剤は60~5重量%の残部を占める。組成物は好便には過酸化水素、活性剤及び乳化剤各々について重量百分率として三角座標グラフ用紙を用いてプロットできる。特定の好ましい組成物は座標90, 3, 7; 50, 35, 15; 25, 15, 60及び37, 3, 60により画限された四辺形中にある。多くのこのような好ましいエマルジョンは座標60, 10, 25; 45, 30, 25; 25, 15, 60及び30, 10, 60を有する四辺形により限定できる。

本発明の水性エマルジョンは上述した割合で活

(40)

共に水性及び疎水性液体いずれにも混合しうる有機溶媒中に溶解される。このような液体は通常短鎖グリコールのオリゴマーまたはそれらもしくはグリコールの部分的短鎖脂肪族エーテルもしくはエステル誘導体またはグリセロールである。このような溶媒の分子量は通常125から約450の範囲である。非置換グリコールオリゴマー、特にエチレンまたはプロピレングリコールのものは各々10または7以下の単位を含み、エーテルまたはエステル誘導体の場合は2~5単位である。短鎖エステルまたはエーテルは通常C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>である。例として200~400の平均分子量を有するポリエチレングリコール、ジ-もしくはトリ-プロピレングリコール、及びエチレングリコール、プロピレングリコールもしくはジエチレングリコールのモノアセテートもしくはモノプロピオネート誘導体またはモノプロピルもしくはモノブチルエーテルが挙げられる。2種以上のこれらの溶媒の混合物は互いに任意の重量割合で使用できる。溶媒はまた所望ならば1種以上のアニオン性及び/ま

(42)

たはノニオン性界面活性剤（これについては洗浄用組成物に組合せて後で言及する）、例えば特に粒状アルキルベンゼンスルホネート塩を2:1以下の、そして所々にして3:2以下の対溶媒重量比で含有できる。便宜上、これらの組成物は、その正確な構造は知られていないが、溶液と呼ぶことにする。

これらの溶液は好便には少なくとも55重量/重量%の溶媒及び任意のアニオン性またはノニオン性界面活性剤及び通常35%以下の活性剤及び通常40%以下の過酸化水素を含む。実用上、更に2つの制約があることが理解されよう。すなわち、第一には、過酸化水素対活性剤の当量モル比を少なくとも1:1に、好ましくは1.5:1から2.5対1に保持することにより、ペルオキシ酸類を生成するため組成物がその中で使用されるとき活性剤の最も効果的な利用が行なわれるようにするのが望ましい。第二の実用上の制約は、もし未希釈の溶液が使用者に接触したならば刺激または皮膚の酸化を招きうるより高濃度の過酸化水素溶液

(43)

物と組合せた使用を主として意図したものであるが、一つの別のカテゴリーの組成物に注目する価値がある。このカテゴリーにおいて、過酸化化合物は過酸化水素ではなく過酸塩の形態で提供され、これは粒状形態で上記した活性剤の無水溶液中に懸濁される。所望ならば、組成物は1種以上の懸濁された粒状洗剤ビルダーを含有できる。

液体成分は通常少なくとも1種の界面活性剤を含有し、この界面活性剤は、例えば多くのノニオン性界面活性剤のようにもしこれが貯蔵及び使用温度で液体であり、すなわち望ましくは10℃以下で、好ましくは0℃未満で溶解するならば、所望ならば成分Aをなしていてもよい。しかしながら、実用上、界面活性剤と共に非水性水溶性または水分散性有機溶媒を用いるのが非常に好便である。このようにすることにより、通常は固体の容易に入手できる界面活性剤を用いることが可能になるのみならず、液体成分の粘度及び外観を調整して組成物の流動を易化すること及び任意の粒状成分の懸濁液の物理的安定性を調節することも

(45)

液を避けるのが好ましい。かくして、水性成分の割合が増加するにつれ、より低い濃度の過酸化水素を用いながら過酸化水素対活性剤の同一の当量モル比を達成することが可能である。かくして、実用上、これらの溶液は少なくとも10重量/重量%通常30重量/重量%以下の過酸化水素水溶液を含有するのが普通である。同時に、実際、少なくとも10重量/重量%のそして同様に30重量/重量%以下の活性剤を含有するのがより好便である。しかし、勿論、もし低濃度の活性剤が許容されうるならば例えば3~10%、あるいは1~3%さえもの低い活性剤濃度が困難なく可能である。好ましい組成物は塩酸 ( $H_2O_2$  水溶液、活性剤、溶媒/界面活性剤) 30, 15, 55; 15, 30, 55; 10, 30, 60; 10, 10, 80 及び 30, 10, 60により限定された五角形領域により定められる。特に好ましい組成物は30, 15, 55; 20, 25, 55; 10, 20, 70; 10, 10, 80; 及び 30, 10, 60 により定められる。

上記組成物は洗剤組成物のような他の組成

(44)

可能である。界面活性剤対溶媒の重量比は100:0から5:95の範囲から選択され、多くの実用的実施態様において60:40から10:90の範囲内である。

本発明にて使用できる界面活性剤はノニオン性、アニオン性、カチオン性または両性であつてもよい。一般に、界面活性剤は少なくとも1種の疎水性基、例えば少なくとも8個の炭素原子、所々にして10~26<sup>個</sup>の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素基、を含有しており、この脂肪族基は所々にして非環式であるが場合により脂環族基を含有しており、あるいは疎水性基は少なくとも6個の好ましくは18個以下の脂肪族炭素原子を含有するアルカール基であつてもよい。界面活性剤は更に少なくとも1種の水可溶性基、例えば、疎水性基に直接または間接的に結合したスルホネート、スルフェートまたはカルボキシル系基を含有する。結合員としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンまたはポリエーテル残基から誘導されたエーテル系またはエステ

(46)

ル系結合を含有する多価アルコールの残基が含まれる。界面活性剤は石けんであつても、あるいは A. Davidsohn 及び B. M. Milwidsky 著「Synthetic Detergents」(第5版、ロンドン、Leonard Hill 発行)の第2章に記載されたような合成のものでもよく、これらの製造は同書の第4章に記載されている。

上で言及した本の15~23頁に記載されたアニオン性界面活性剤のうち、スルフォネート及びスルフェートが特に実用上重要である。スルホネートとしては例えばアルカールスルホネート、特にアルキル基が好ましくは9~15個の炭素原子を含有する直鎖であるアルキルベンゼンスルホネートが含まれ、このうち最も普通に使用される界面活性剤の一つは線状ドデシルベンゼンスルホネートである。本発明の洗浄用組成物に有用な他のアニオン性スルホネートには例えば第一または第二脂肪族モノオレフィンをスルホン化することにより得られたオレフィンスルホネート、アルカンスルホネート、特に線状アルカンスルホネート

(47)

ノニオン性界面活性剤である。

少なくとも一部のアニオン性界面活性剤は<sup>液</sup>凝状を~~凝結~~しているか容易に液化できると相当有利である。

特に好適な一群のアニオン性界面活性剤において、対イオンは例えばエタノールアミンまたはイソプロピルアミンから誘導した四級アンモニウムカチオンである。

本発明において使用するのに好適なノニオン性界面活性剤の相当な割合はエチレンオキシド、場合によりプロピレンオキシド、の縮合生成物からなる。特に重要なこのようなノニオン性界面活性剤の一群は8~18個の炭素原子を含有するアルコールとエチレンオキシドもしくはその重合体との水溶性縮合生成物からなり、これらは応々にして界面活性剤1分子当たり少なくとも5個のエチレンオキシド、例えば7~20モルのエチレンオキシドを含有する。特に望ましいノニオン性界面活性剤にはアルキルフェノールまたはアルキルナフトールのエチレンオキシド重合体との水溶性縮合物があり、これらは通常アルキルフェノールまた

(49)

及びヒドロキシアルカンスルホネート及びジスルホネート、特にアルキル基が10~24のうち任意の偶数個の炭素原子を含有している3-, 4-及び5-ヒドロキシ-n-アルカンスルホネートが含まれる。他の望ましいアニオン性界面活性剤にはC<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>脂肪酸石けん、少なくとも10個の炭素原子の鎖長を有し好ましくは線状のアルコールスルフェート及び硫酸化脂肪酸アルカノールアミドが含まれる。他のスルフェートには硫酸化ノニオン性界面活性剤、例えばアルキル基が約8ないし12個の炭素原子を含有し各分子中に1~10単位のエチレンオキシドが存在するアルキルフェノキシ-エチレンオキシドエーテルフェートが含まれる。なお他のスルフェート界面活性剤にはアルキル基が10~20個の炭素原子を好ましくは線状に含有しかつ各分子が1~10個、好ましくは1~4個のエチレンオキシド分子を含有するアルキルエーテルスルフェートが含まれる。別のアニオン性界面活性剤にはエチレンオキシドのホスフェート誘導体を主体とする本明細書に記載した

(48)

はアルキルナフトール1モル当たり5~25モルのエチレンオキシドを含有する。アルキル基は通常6~12個の炭素原子を含有し、線状であることが多い。

アルキルフェノール/エチレンオキシド縮合物におけるようにエーテル結合により親水性部分に結合されたノニオン性界面活性剤の疎水性部分の代りのものとして、結合はエステル結合であつてもよい。疎水性部分は通常8~22個の炭素原子を含有する長鎖脂肪族酸の残基、具体的には、ラウリン酸、ステアリン酸及びオレフィン酸の残基である。ノニオン性エステル界面活性剤の一群において、親水性部分は応々にしてポリエチレンオキシドを、頻繁には脂肪酸残基1モル当たり5~30モルのエチレンオキシドを含む、モノ及びジエステル両者が使用できることが理解されよう。あるいは、親水性部分としてグリセロールを用い、かくしてモノまたはジグリセリドを生成することもできる。別の群において、親水性部分はソルビトールを含む。ノニオン性界面活性剤の別の一群は

(50)

C<sub>10</sub>～C<sub>22</sub> アミドがポリエチレンオキシドまたはポリプロピレングリコール親水性部分と縮合されたアルカノールアミドを含む。半極性洗剤には水溶性アミノオキシド、水溶性ホスフィンオキシド及び水溶性酸化硫黄が含まれ、各々が10～22個の炭素原子を含有する1個のアルキル部分及び1～3個の炭素原子を含有するアルキル及びヒドロキシアルキル基から選択された2個の短鎖部分を含有する。

アニオン性及びノニオン性界面活性剤は応々にして多くの場合2:1ないし1:10の範囲の重量比で行なわれる。ビルダー添加組成物において、比は応々にして2:1ないし1:3であるが、ビルダー無添加組成物において比は応々にして1:2～1:6である。

上記したものは、前述した過酸化水素/活性剤/グリコール等の溶媒組成物中に配合することができるアニオン性及びノニオン性界面活性剤である。

実用上、カチオン性洗剤は通常アニオン性界面

(51)

分子量エーテルもしくはエステル誘導体；または液体ポリグリコールあるいは界面活性剤を用いて液体を生成する任意の2種の組合せであり、すなわち過酸化水素水溶液/活性剤溶液の説明にて既に言及した多数のものが含まれる。

使用できるアルコールにはC<sub>2</sub>～C<sub>22</sub> 線状または樹状的に可能ならば分枝アルコール、例えばエタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール及びヘキサノールが含まれる。ポリオールはジオールであつてもよく、この場合エチレングリコール、プロピレングリコールまたはその重合体（分子量はポリエチレングリコールの場合は特に500以下、ポリプロピレングリコールの場合は4000以下）等が挙げられる。あるいは、ポリオールは例えばグリセロールのように3価のものでもよい。典型的にはポリオール単量体は6個以下の炭素原子を含有する。

使用できる低分子量エーテル誘導体には上記したアルコール/ポリオールから誘導したC<sub>2</sub>～C<sub>22</sub> アルキル（線状または分枝状）エーテル及び多く

(53)

活性剤と同一の組成物中に存在しないが、カチオン性洗剤が使用されるときはこれらはしばしば第四アンモニウム塩、例えばアルキル族の少なくとも1個が少なくとも10個の炭素原子を含有するテトラアルキルアンモニウムハライドまたは少なくとも10個の炭素原子のアルキル鎖により置換されている第四ピリジウム塩である。

有用な両性界面活性剤には、脂肪族第四アンモニウム、スルホニウム及びホスホニウム化合物の誘導体（その中の脂肪族部分は線状または分枝状環状化合物を形成できる。但し、構成成分の少なくとも1個は約8～22個の炭素原子を含有する疎水性基からなるかまたは含有し、かつその化合物はアニオン性水可溶性性基も含有し、これは応々にしてカルボキシル、スルフェート及びスルホネート基から選択される）が含まれる。

これらの懸濁化された過酸塩組成物中に使用できる非水性有機溶媒は液体アルコール、ポリオール、アミン；アルコールもしくはポリオールの低

(52)

の場合グリコールまたはジもしくはトリグリコールの誘導体、例えばエチレングリコールもしくはトリエチレングリコールまたはトリプロピレングリコールのモノエチルエーテル、エチレングリコールもしくはジエチレングリコールのモノプロピルもしくはモノブチルエーテル及びジブチレングリコールのモノブチルエーテルが含まれる。

好適なエステルにはグリセロールのモノ、ジ及びトリアセテート、ジブールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノもしくはジアセテート及びエチレングリコールアセテートが含まれる。

あるいは、低分子量アミン、（例えばC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub> アミン、例えば線状及びイソブチルアミン）及びシクロヘキシルアミンが使用でき、またはジもしくはトリアルキルアミン、例えばジエチルアミンまたはトリメチルアミンも使用できるが、但し少なくともあるものは悪臭があつたり低い引火点を有する。有用な一群にはアルコールアミンが含まれ、これらは応々にして6個の炭素原子を含有し、多くの場合、エタノールまたはイソプロパノールま

(54)

たはエチレンもしくはプロピレングリコールから誘導される。例として、モノ、ジまたはトリエタノールアミンまたは対応するイソプロパノールアミン及びジグリコールアミン及びモルホリンが挙げられる。更に有用な一群の誘導体としては上記アルコールアミンのエーテルもしくはエステル誘導体及びN-アルキルもしくはN-アシル誘導体が含まれる。アルキル基やアシル基は各々にして1~4個の炭素原子を含有する。例として、N-アセチルエタノールアミンが挙げられる。

過酸塩はペルオキシホウ酸、ペルオキシ炭酸、ペルオキシ磷酸のアルカリ金属(通常ナトリウム)塩から特に、かつ過酸化水素尿素のような有機付加物からも選択される。他の化合物のうち、やはり考慮されるのは混合 $\text{NaCl/K}_2\text{SO}_4$ 及び $\text{KCl/K}_2\text{SO}_4$ 。すなわちクラスレイト化合物の $\text{H}_2\text{O}_2$ 付加物、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の各種ゼオライトの付加物である。一般に選択される過酸塩はペルオキシホウ酸ナトリウム四水和物またはペルオキシ炭酸ナトリウムのいずれでもよいが、更に一段と有利なのはペルオキシホウ酸

(55)

のアルカリ金属塩、やはり特にナトリウム塩が含まれる。水不溶性ビルダーのうち、注目になる例は式 $(\text{MeO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$ (式中、Mは1価金属であり、xは0.7~1.5であり、そしてyは1.3~4.0である)で表わされるゼオライトであり、このうち特別の値がナトリウムX、ナトリウムA及びその混合物につく。より低い洗浄pHを達成するためには、ホウ酸が使用できる。

ある程度、少なくとも一部のビルダーが有機金属イオン封鎖剤タイプビルダーであり、そのうち好適な群にはアミノカルボン酸、アミノ磷酸、ポリカルボン酸及びポリヒドロキシカルボン酸が含まれ、これらはいささか低められた洗浄pHに寄与する目的でそのままあるいは塩の形態で使用される。注目される例として、ニトリロトリ酢酸(NTA)、エチレンジアミン四酢酸または対応するメチレン磷酸、クエン酸、グルコン酸、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ ジカルボン酸、1,1,3,3-プロパンテトラカルボン酸、オキシジ酢酸、オキシジコハク酸、フランテトラカルボン酸及びテトラヒドロフランテ

(57)

ナトリウム-水和物であり、これは現場で水吸収剤として作用する。かくして、最も好ましい過酸塩はペルオキシホウ酸ナトリウム-水和物、特に過剰乾燥されたものである。

過酸塩は過酸化水素発生剤として含有されているので、過酸化水素自体について本明細書中に上記した活性剤に対する当量モル比であるようこれを使用するのが好ましい。

良好な洗浄性能は洗剤ビルダーの不存在下で達成でき、このような化合物はより高いabox安定性を示す傾向がある。しかしながら、洗浄力を高めるため、必須ではないが、少なくとも1種の洗剤ビルダーを含有させるのが有利であり、これが望ましい場合分散性粒状固体として配合される。水溶性または水不溶性ビルダーいずれも使用できる。特別の価値がある水溶性ビルダーにはポリ磷酸及びポリメタ磷酸のアルカリ金属塩、特にナトリウム及び/またはカリウム塩が含まれ、ナトリウム/水素またはカリウム/水素塩が使用できる。他の可溶性ビルダーにはホウ酸、ケイ酸及び炭酸

(56)

ラカルボン酸(それら自体またはそれらのナトリウムまたはカリウム塩として)が挙げられる。

酸性対塩ビルダーの比及びビルダーの総量は各々にしてアルカリ性pH、特に洗浄水においてpH 7.5~10.5を生成するよう調節される。予め調整されたペルオキシ酸を使用するとき、pHは好ましくは7.5~8.5であり、また過酸塩/活性剤の場合はpH 8.5~10が加過酸化水素分解を促進するのに好ましい。

実用上、有機ビルダーはわずかに少割合、例えば0~20%の成分(c)を含むのが各々にして好便であるが、特にクエン酸ナトリウムまたはNTAが磷酸ビルダーに代えて使用されるとき、より格段に高い割合も許容されうる。

更に、本発明組成物は、汚れ再付着防止剤、染料移行抑制剤、光学的増白剤、ペルオキシ安定剤、腐食折制剤、殺菌剤、起泡促進剤、起泡抑制剤、増粘剤、吸収剤、研磨剤、希釈剤、染料、香料及び蛋白質分解酵素からなる少なくとも1種の洗剤助剤を含有できる。助剤のうち、汚れ再付着防止

(58)

剤としてはカルボキシメチルセルロース塩及びポリビニルピロリドンが挙げられ、ペルオキシ安定剤及び／または染料移行抑制剤としては各種アミノカルボキシレート、アミノメチレンホスホネート、ヒドロキシキノリン類及びジピコリン酸が、腐食抑制にはケイ酸塩、殺菌剤としては四級アンモニウムまたはピリジニウムハライド、及び起泡を調節するためにはアルカノールアミド及びエチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体が挙げられる。ジアミノステルベンスルホン酸の誘導体、ジアリールピラゾリン及びアミノクマリンは光学的増白剤の例であり、無水硫酸ナトリウムまたはマグネシウムは吸収剤及び希釈剤の例であり、シリカまたはマレイン酸変性セルロース、ポリエチレンオキシド、例えば分子量10,000を超えるもの、無水マレイン酸のエチレン、スチレンもしくはメチルビニルエーテルとの共重合体、特に分子量50,000を超えるもの、またはポリビニルピロリドンが増粘剤として、そしてシリカまたはギーゼルグールが研磨剤として挙げられる。当

(59)

100重量%の組成物に対するものである。

懸濁された過酸塩組成物は適当な比で成分を一緒に配合することにより容易に調製される。好ましくは、界面活性剤を周囲温度ないし60℃で単独または溶媒と共に配合し、活性剤（もしあれば）を導入し、次いで最後に固体を攪拌投入して混合物が均質になるまで攪拌を続ける。

過酸化水素溶液または過酸塩の製造は液体エマルジョンを製造するため記載した装置を用いて行なうことができる。

あるいは、1種以上の上記した洗浄用組成物または追加の成分を含有する固体洗剤組成物中にこのような組成物を配合するため、gem ジエステル活性剤を適当な基剤中または上に配合できるが、基剤のうち実用性の点で現在のところ最も好適なものはペルオキシホウ酸ナトリウム一水和物であり、これは本出願人による共に係属中の出願中の要旨となつている。

本発明の方法において、過酸化水素または過酸化水素発生性化合物は好ましくは5:1ないし

(61)

然、容易に過酸化化合物と相互作用しないと知られた染料及び香料を選択し、貯蔵保護のため任意の酵素を水性／分散性コーティングと共に塗布することが好ましい。

本発明の組成物中に配合すべき固体は好ましくは沈降しやすさを低下させるため微細に粉砕し、例えば0.1mm未満の、広々として0.01mm～0.1mmの直径を有する。

成分の比において広い幅が許容されるが、全固形分は好ましくは50重量%／重量%以下であり、一般に5～45重量%／重量%の範囲である。逆に言えば、液体は通常少なくとも50重量%／重量%、広々として55～95重量%／重量%を占める。

多くの実施態様において、洗剤助剤は10重量%以下を占めるが、但し、これが希釈剤または研磨剤を含有するとき、これは40重量%以下を与える。

過酸塩は広々として5～20重量%を占め、活性剤は5～30重量%を占め、そしてビルダーは0～30重量%を占めるが、これらはいずれも

(60)

1:5のペルオキシ酸発生剤に対する当量モル比、特に2:1ないし1:2で使用される。不明確さを避けるため、モルの当量数というのは実際のモル数に1モル当りの活性部位数を掛けたものである。

上で言及したように、洗浄方法において、過酸化水素及びペルオキシ酸発生剤は洗浄用組成物と組合せて使用できる。過酸化水素及び／またはその発生剤ペルオキシ酸発生剤とは別個に添加するとき、例えば粒状洗浄用組成物における上配過酸塩のように1種または他の成分を典型的にはその5～40重量%で洗浄用組成物に配合させるのが最も好便である。これら2種の成分を例えば酸性水性エマルジョンのように予め組成物に製造してしまふ場合、洗浄用組成物は過酸塩を含有する必要はないが、過酸塩含有組成物も依然同じく容易にこのようなエマルジョンと共に使用できる。このような洗浄用組成物は通常5～95%、広々として5～40%の界面活性剤またはアニオン性、カチオン性及び両性並びに対イオン性界面活性剤

(62)



から選択された薬剤の組合せ及び1~90%の1種以上の洗剤ビルダー、頻繁には5~70%、広々にして50%以下の希釈剤または加工添加剤及び最後に20%以下の助剤（いずれも重量%）を含有するであろう。これらの成分は懸濁された過酸塩組成物と組合せて既に記載されており、それらに関しての記載もここで適用されるが、但し、固体洗浄用組成物の場合、選択した界面活性剤は少なくとも40℃までは固体であり、かくして主として液体界面活性剤の適切により高い分子量の同族体が上記した群から選択される。

過酸キレート性ビルダーには特にヒドロキシアルキル-1,1-ジ機酸、エチレンジアミノテトラメチレンテトラ機酸、ジエチレントリアミノペンタメチレンペンタ機酸並びにその塩が含まれ、過酸塩を安定化するために例えば1~5重量%/重量%で存在できる。

界面活性剤と組合せたビルダーは広々にして少なくともpH 7のpHを、そしてしばしばpH 8~10.5を有する洗浄用溶液を生成する。

(63)

材、セラミック、ガラスまたは塗料塗布表面が典型的な例である硬表面を洗浄及び消毒するのに使用できる。本発明方法及び組成物は機械洗濯周期のリンス段階、特に第一リンス段階で使用できる。しかしながら実際、洗浄用組成物を、0.5 gpl~20 gpl、広々にして0.8 gpl~10 gplの濃度で使用するのが普通であり、洗濯の実際、例えば洗濯物の量から液比は因によつて様々である。過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤組成物を洗浄用組成物と組合せた添加剤として使用するかまたは別個に例えばその後のリンス工程で導入するとき、これは広々にして0.3~4 gplの濃度で、多くの場合0.5~2.5 gplで使用できる。これら以外の範囲の使用は勿論、使用者の裁量に任ねられる。別法として、過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤及び界面活性剤組成物を含有し、かつ格段に高いavox含量、かくして例えば200~500 ppmのavoxを有する組成物のスラリーまたはペーストが代りに使用できる。更に、適当な濃度のavoxを生成するため本明細書で上述した、組成物または過酸

(65)

本発明による洗浄、消毒または漂白方法は過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤の水溶液の沸点までの任意の温度で行なうことができるが、好ましくは周囲温度から60℃である。一般に、溶液100万重量部当たり少なくとも1部の、好ましくは100万部当たり少なくとも5部の、利用可能酸素(avox)を生成するために充分な過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤を用いるのが望ましい。過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤を含有またはこれを添加した洗剤を溶解することにより得られた家庭用洗浄用溶液の場合、avoxの濃度は頻繁には溶液100万重量部当たり5~100重量部のavoxであるが、もし所望ならばより高温度の溶液も使用できる。

過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤を含有する洗浄用水溶液と洗濯すべき織物、布または他の製品との接触時間は広々にして少なくとも5分、一般に1回の洗濯が10分ないし1時間である。しかしながら、低温ソーキングすなわち浸漬の場合は、1晩の浸漬のようなより長い時間もまた使用できる。上記した溶液はまた金銀、プラスチック、木

(64)

化水素及びペルオキシ酸発生剤を別個に溶解することにより得られた溶液は、繊維織物、木材またはパルプを、このような製品をアルカリ性過酸化水素により漂白する場合使用される条件下及び装置を用いて、漂白するために使用できる。

水性媒体、例えば再循環水系（例えば工業用冷却回路におけるもの）、食品加工業、製紙工場、下水処理場からの流出液または（場合により塩素化されていてもよい）飲用または工業用給水におけるもの、の消毒/浄化のこのような方法において、消毒方法は好便には過酸化水素/ペルオキシ酸発生剤を所望に応じて任意のpH調整剤または緩衝剤と共に特に一般に5~9の範囲のpHを使用する水性媒体中に導入することにより達成され、そして一般に媒体中少なくとも0.5 ppm、広々して1~25 ppmのペルオキシ酸を与えるため充分な量の塩が添加される。このような量のペルオキシ酸を生成するための成分の導入は微生物の含量の実質的低下を持たらす。水性媒体が酸化されうる腐蝕化学物質、例えば無機または有機シアン化

(66)

物及びメルカプタン等を含有する場合、酸化される物質1モル当たり少なくとも1当量の活性剤／過酸化水素を使用すべきである。このような媒体のpHは好ましくはこのような物質とのペルオキソ酸の反応が安全だと知られたpH、例えばシアニ化物の場合pH9より高いpHに予め調整し、保持しておく。

以上、本発明を一般的に説明したが、具体的実施態様を更に詳細に実施例により記載するが、実施例は本発明を限定するものではない。

#### 実施例1, 2, 3及び4

実施例1及び2における活性剤は各々1,1,5-トリアセトキシペンテン-4-エン(TAPE)及び1,1,5,5-テトラアセトキシペンタン(QAPA)である。これらの2種の混合物は、グルタルアルデヒド(1mole)を無水酢酸(3.25mole)及び酢酸ナトリウム(1.35mole)と反応させることにより得た。これらは約150℃の還流温度まで加熱し、その温度で約4時間保持し、それまでに酢酸ナトリウムは完全に溶解してしまつた。混合物は100

(67)

場合は酢酸と、実施例6においては安息香酸と、そして実施例7の場合は安息香酸ビニル及び安息香酸と反応させることにより製造した。エチリデンベンゾエートアセタートの製造をここに詳細に記載する。他の化合物は反応体及び禁止剤を適宜変換させることにより同様に製造できる。還流器を備えた20Lの反応器に酢酸ビニル(5kg)及び安息香酸(5kg)を仕込み、酢酸銅(2.5g、重合禁止剤)を反応混合物に周囲温度で攪拌投入した。更に、次いで酢酸ビニル(2.05kg)を添加し、次いで無水酢酸(0.45kg)を添加し、混合物を45℃に加熱した。次いで、メタンスルホン酸(0.11kg)を強攪拌下で導入し、混合物を還流温度まで加熱し、6時間保持した。次いで、混合物を1晩攪拌しながら周囲温度まで放冷した。

脱イオン水(6kg)を反応混合物と共に15~20分間十分に攪拌し、次いで分離した。下層の有機層を抜き同様に同一重量の水で洗浄した。三次洗浄において、水は酢酸ナトリウム(300g)を含有し、この操作を6kgの水中の120gの酢

(69)

酸未滴に、実用上70~80℃に冷却し、次いでその重量の約半量の氷水でいかなる酢酸ナトリウムも抽出するために氷水で洗浄した。有機層を分離し、重合禁止剤(1重量/重量分のp-tert-ブチルカテコール)の存在下で蒸留した。1 Torrの圧力下かつ各々60/50℃のボイラー-ヘッド温度で酢酸及び他の低沸点不純物が留去され、そして0.2 Torr及び90~100/35~40℃でモノアセタート留分が得られ、そして温度が110~125℃/70~85℃まで上昇するにつれ、ジアセタート留分が得られた。実施例1の生成物が0.2 Torr及び140~160/110~115℃で得られ、実施例2のものが0.4 Torr及び180~200/140~155℃で得られた。生成物の性質はガスクロマトグラフ/マススペクトル法により確認した。

#### 実施例5, 6及び7

これらの実施例において、活性剤は各々エチレンジアセタート(EDA)、エチリデンベンゾエートアセタート(EBA)及びエチリデンジベンゾエート(EDB)である。活性剤は酢酸ビニルを実施例5の

(68)

酢酸ナトリウムを用いて、水性層がpH4未満のpHを有するまで繰返した。最終有機層は無水硫酸ナトリウムを用いて数時間乾燥させた。

次いで、有機層をp-tert-ブチルカテコール(20g)の存在下で減圧蒸留することにより精製し、先ず過剰の酢酸ビニルは中流真空ないし約2000~2500pa圧力下で除去し、次いで約375paの圧力まで真空にし、この間エチリデンベンゾエートアセタートを蒸留したが、これは約375paの圧力下で95℃で気化した。ジエステルの生成はNMRスペクトル法及びガスクロマトグラフ/マススペクトル法により確認した。

#### 実施例8

酢酸ビニル及びアジピン酸を用いてエチリデンアジベートアセタート(EADA)を生成させるため実施例5~7の一般的方法を1/10の規模で繰返したが、異なつた生成物を得るという点で適宜変更を行ない最後の(やや2000pa)低圧蒸留工程を省略した。

汚れの漂白を改善する際の本例活性剤各々の効

(70)

果を、第1表に記載した濃度の過酸塩及び活性剤を、米国でプロクターアンドギャンブル (Procter and Gamble) 社からTIDE(より低い濃度、溶液濃度 6 g/L) の商標で市販されている過酸塩不含洗剤組成物と共に含有する溶液を製造することにより試験した。溶液はカルシウム：マグネシウム 3：1 の重量比で 250 ppm の硬度を有する水道水を用いて製造した。洗濯試験は典型的な人肌温度の 40℃で、pH 9 に保持した pH でユーエステスティングコーポレーション (US Testing Corporation) から TERGOTMETER という名称で得られる実験室規模の洗濯機で行なった。赤ワインで汚した標本を洗濯機で洗濯し、10 または 20 分間各々洗濯した後、取出し、乾燥させた。次いで、洗濯した標本の反射率を測定し、洗濯していない標本及び予め汚した標本と比較した。反射率の測定は、大略 CIE 人工昼光、すなわち 390nm 未満は排除した波長、に D65 転換フィルターを取りつけたキセノン灯を備えた Instrumental Colour System MICROMATCH

(71)

活性剤 名称	濃度 ppm	第 1 表		汚れ除去率 %	
		Avox濃度 ppm	モル比	10分後	20分後
	35		47	55	
TAPE	250	35	0.47:1	60	67
TAPE	540	35	1:1	65	70
QAPE	250	35	0.38:1	64	70
QAPE	665	35	1:1	60	65
		100		60	66
QAPE	665	35	1:1	70	75
QAPE	333	35	0.5:1	70	73
QAPE	166	35	0.25:1	67	70
		100		60	66
EDA	319	35	1:1	69	72
EDA	160	35	0.5:1	66	69
EBA	455	35	1:1	70	72
EBA	228	35	0.5:1	67	70
		35		47	55
EDB	295	35	0.5:1	69	73
		35		48	53
EADA	220	35	1:1	58	62

(73)

を用いて得られた。汚れ除去百分率を下記の式を用いて反射率の読みから計算した。

$$\text{汚れ除去率(\%)} = 100 \times (R_w - R_s) / (R_u - R_s)$$

(式中、 $R_w$ 、 $R_s$ 、及び  $R_u$  は各々洗濯した試料、洗濯前の汚れた試料及び汚す前の試料の反射率を示す)

試験の結果を下表にまとめた。各場合において、第1表は過酸塩のペルオキシホウ酸ナトリウム四水和物により与えられた測定 avox 濃度を特記している。35 ppm の avox 濃度は  $2.2 \times 10^{-3}$  M 過酸化水素のモル濃度に対応する。

(72)

上記第1表から、活性剤は典型的な人肌洗濯温度で過酸塩の汚れ除去能力を高めることが理解されよう。そして有利なことに、1:1 のモル比のように低いモル比のときでさえも同様な結果が得られる。pH 9 の代わりに pH 8 で方法を試験したとき、実質的により低い濃度の洗剤基剤の存在下、すなわち 6 g/L の代わりに 1.5 g/L であってもより優れてはいなくとも少なくとも同じく良好な汚れ除去が起きた。35 ppm avox 及び EBA の場合 0.5:1 のモル比で、70/75% の汚れ除去が 10/20 分後に起き、1:1 のモル比では 74/78% の汚れ除去が起きた。pH 8 で他の活性剤を用いたとき、対応して良好な性能が得られた。実施例 9 及び 10

これらの実施例において、2種の酸性エマルジョンを下記の方法で製造した。

第2表に特記した重量部で全ての乳化剤を実施例 6 から得られた活性剤と共にほぼ周囲温度で攪拌することによつて均質な混合物を得ることにより有機層を得た。工業級過酸化水素 (35 重量

(74)

／重畳多)を脱イオン水で希釈して第2表に特記した重量部を与えるようにすることにより水性相を得た。水性相を次いで徐々に強撹拌下で約5分間攪して有機相に導入したところ、エマルジョンが生成した。実質的に同様なエマルジョンが乳化剤の一部を先ず水性相に導入することにより得られた。エマルジョンにおいて、乳化剤は下記の通りであつた。

- E 1 ノニルフェノールエトキシレート (ICI plc製SYNPERONIC NP13)  
 E 2 ジアルキルスルホスクシネート〔サイアミッド (Cyanamid) 社製 AEROSOL OT75〕  
 E 3 N-アルキルスルホスクシナメート (サイアミッド社製 AEROSOL A22)

第2表中に示した値は重量部である。

(75)

ポリコットン (polycotton) 布の予め汚した標本からの汚れ除去を上で概要を説明した方法により試験した。結果を、対応する安息賢酸ビニル (VB) または酢酸ビニル (VA) 生成物と比較してまとめた。「-」のついた記号は差引き汚れの暗色化を意味する。

布	汚 れ	第 3 表 汚 れ 除 去 率 %		
		VB	VA	EBA
木 綿	赤ワイン	57	52	57
	コーヒー	52	50	53
	こけもも	68	62	64
	紅茶	20	22	25
	ココア	15	15	15
	EMPA 101	32	29	32
	粘土	78	76	77
ポリ コットン	赤ワイン	14	10	16
	コーヒー	42	40	45
	こけもも	36	26	33
	紅茶	-4	-7	1
	粘土	66	65	64

第3表はEBAが結局試験した他の2種の生成物と同じく良好なしかし有利な性能を示したこと

(77)

成分	第 2 表 実 施 例 No.	
	9	10
EBA	20	20
E1	10	8
E2	6	4
E3	-	4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	7
H <sub>2</sub> O	57	57

清澄な分散液が得られ、このことは有機相の微滴が得られたことを示す。

更に、洗浄用溶液中に10ppmのペルオキシ酸 avox を生成する量で使用された、EBAまたは他の活性剤及び過酸化水素のエマルジョンの試験を40℃で家庭用最高荷重用自動洗滌機〔米国のメイタック (Maytag) 社製、容量47ℓ〕の中の洗滌条件で、1.5g/ℓ濃度の上記した低濃洗剤組成物TIDEと組合せて行なつた。中庸汚れ洗滌荷重の残りのものと混合して得た木綿または

(76)

を示している。すなわち、EBAは実質的にほとんどないし全く悪臭がなく、かつ非常に高い引火点を有しているので、その製造、輸送及び使用がVB及びVAの場合に比較して妨害されにくい。

実施例11～20

下記の実施例11～20は、乳化剤全量の過酸化水素水溶液 (8.4重畳／重畳多) 中溶液を先ず生成し、その中に選択した量の活性剤を強撹拌下で導入することにより得た。次いで、混合物を撹拌せずに放置し、その外観を30分後に観察した。

実施例26～30は、実施例11～22と同様に、但し、最初に示した乳化剤の溶液が得られた後追加の工程を挿入して得られた。この追加の工程において、所望の量の第二の乳化剤／共界面活性剤を添加した。そのため、過酸化水素の濃度は比例的に8.75重畳／重畳多未満に低下させ、また第一乳化剤の量も同様に低下させた。

使用した乳化剤は以下の通りである。

- Ea 蘇状アルキルベンゼンスルホネート  
 (NANSA SS30)

(78)

Eb	アルキル硫酸塩(ラウリル硫酸ナトリウム)
Ec	アルコールエトキシレート(ETHYLAN CD919)
Ed	ノニルフエノールエトキシレート (SYNPERONIC NP13)
Ee	糊状アルキルベンゼンスルホネート/アルコ ールスルフェート/アルコールエトキシレ ートの2:2:1混合物(重量/重量)
Ef	共乳化剤としてのn-ペンタノール
Ex	糊状アルキルベンゼンスルホネート( ARYLAN CA)
Ex	ジアルキルスルホスクシネート(AEROSOL MASO)
Ei	ノニルフエノールエトキシレート (SYNPERONIC NP10)

各種の組成物を下記の第4表にまとめた。これらは全て30分後目視的に澄澄であった。多は最終組成物のものであり、過酸化水素水溶液100部に添加した部ではない。

(79)

第4表から、本明細書に記載した活性剤と共にアニオン性乳化剤を用いてでさえ多くの澄澄な組成物が得られることが分るであろう。これらの多くの例をより低濃度の乳化剤を使用して繰返した。一般に、やはり実施例15及び16または17及び18等を比較することにより分るように、極僅か含つた量の活性剤を利用し、一万倍に澄澄なエマルジョンを得ることができると見出された。各種の他の乳化剤を試験し、一般的原則として、性能は第4表に特記したそれらの代表例と近似していることが見出された。かくして、例えば、異なるエトキシレート化率を有する及び/または異なるアルコールから誘導された他のアルコールエトキシレートもやはりエマルジョンを生成したが、通常澄澄な組成物が得られる活性剤対乳化剤の最高比は同一ではなかつた。

実施例31、33及び比較例32、34

これらの実施例及び比較例において、実施例26~30の一般的方法により、第5表に示した組成の濃度を有する水性マイクロエマルジョンを

(81)

第4表

実施例	活性剤	(重量/重量%)	乳化剤	重量/重量%
11	EADA	5	Ea	20
12	EDA	12	Eb	12
13	EDA	15	Eb	18
14	EDA	8	Ec	12
15	EDA	14	Ec	19
16	EDA	10	Ed	12
17	EDA	13	Ed	19
18	EDA	11	Ee	12
19	EDA	18	Ee	18
20	EBA	4	Ea	20
21	EBA	7	Eb	19
22	EBA	5	Ec	20
23	EBA	13	Ed	18
24	EBA	4	Ec	13
25	EBA	13	Ed/Eg	10/21
26	EBA	13	Ec/Eh	10/22
27	EBA	15	Ed/Eh	10/21
28	EBA	8	Ed/Ei	13/8
29	EBA	10	Ec/Eh	12/13
30	EBA	11	Ed/Ec	11/14

(80)

製造した。各マイクロエマルジョンは15.6重量/重量%の活性剤及び5.1重量/重量%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含有していた(100%として)。比較例の活性剤であるクロラールジアセテートはCDAとして表し、Ejはアルコールエトキシレート(ETHYLAN CD916)であり、他の略号は第4表の通りである。

組成物は密封したビン中で28℃で保存し、定期的に活性含量及び全avoxについて分析した。2週間後のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及び活性剤の残留濃度も第5表に示した。

第5表

実施例	活性剤	乳 化 剤	残留重量/重量%
比較例		名 称 重量/重量%	活性剤 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
31	EBA	Fj/Eh 19/11.5	132 4.8
C32	CDA	Ej/Eh 19/11.5	04 3.3
33	EBA	Eg/Ei 13/12	137 5.2
C34	CDA	Eg/Ei 13/12	01 3.3

比較例33からはやはり明瞭な発泡が観察され、比較例34は黄変した。一万、実施例31及び32

(82)

の組成物は清澄状態を保持した。

第5表から、従来技術の活性剤、クロラールジ  
アセテートは、直接比較できる本発明の組成物の  
場合より貯蔵中のその損失率が非常に多いとい  
う点で水性ペルオキシ系エマルジョン中に配合さ  
せるのに最も不適当であることが結論できる。

#### 実施例35～39

これらの実施例において、他の範囲のgemジ  
エステル活性剤を製造した。

実施例35において、遊離剤及び温度計を備え  
た三口フラスコ(250ml)に周囲温度でシクロヘ  
キサンカルボン酸(100g)を仕込み、無水酢  
酸(2g)、酢酸銅(0.1g)及びメタンスルホン酸  
(1.75g)からなる触媒系を攪拌下で添加した。酢酸ビ  
ニル(100g)を30分間攪して添加し、混合物を  
75℃に加熱し、この温度に12時間保持した。  
混合物を次いで戸過し、55paまでの部分的真空  
下で分別蒸留し、これから2種の主成分を得た。  
次いで、いずれも希硫酸水素ナトリウム溶液で洗  
浄し、更に水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し

(83)

paの圧力下で分別蒸留した。混合ジエステルに  
対応する、すなわち1個のアセテート及び1個の  
より長鎖の脂肪族カルボキシレート基を含有する  
沸点の両分を上記のように単離し、乾燥した。

ペルオキシ酸発生剤としての実施例35～39  
の生成物の効果を結果を第1表にまとめた試験と  
同様に行なつた試験(但し、汚れは本誌のこけも  
もであり、洗剤基剤は6gplのIEL洗剤から  
なつていた点を異にする)により立証した。各試  
験において、洗浄溶液は0.337gplのペルオキ  
シホウ酸ナトリウム四水和物を含有しており、  
1:1のペルオキシ酸発生剤に対する当量モル比  
でペルオキシドを与えた。汚れ除去率は上述した  
試験において同一の方法で決定し、20分の洗濯  
後の結果を下記の第6表に示した。比較例は、添  
加したペルオキシ酸発生剤を使用しない点以外は  
全く同一の条件下で行なつた。

(85)

た。沸点の低い方の両分(34.8g)98℃をガスク  
ロマトグラフィー及び赤外線スペクトルにより分  
析したところエチリデンシクロヘキサンカルボキ  
シレートアセテートであつた。

実施例36～39において、実施例35と同様  
に三口フラスコ(200ml)に選択した脂肪族酸  
(100g)、すなわち各々ヘプタン酸、オクタン酸、  
トリメチルヘキサン酸及び2-エチルヘキサン酸  
を、かつ触媒として過塩素酸(0.05g)を仕込む  
ことによりgemジエステルを製造した。混合物  
を40℃に加熱し、酢酸ビニル(120g)を攪拌  
下で30分間攪して添加した。次いで混合物を  
100℃に保持し、ガスクロマトグラフィー分析で  
反応が実質的に完結したことが示されるまで攪拌  
した。この期間は実施例36では5½時間、実施  
例37では9時間、実施例38では1½時間及び  
実施例39では3時間であつた。次いで混合物を  
酢酸ナトリウム(0.1g)で中和し、ロータリーエ  
バポレーターを使用して35℃で残留酢酸ビニル  
を除去した。得られた液体生成物は次いで約55

(84)

#### 第6表

生成物	汚れ除去率(%)
実施例35	83
36	83
37	80
38	79
39	76
比較例	69

ペルオキシ酸の実質的発生が得られたことが容  
易に明らかである。

#### 実施例40～43

これらの実施例においては、実施例9及び10  
の一般的方法に従つて、下記の第7表に特記した  
活性剤及び乳化剤を用いて実施例40及び41の  
マクロエマルジョン及び実施例42及び43のミ  
クロエマルジョンを製造した。略号は既に特記し  
たものの他、下記のものを用いた。

EEHA- エチリデン2-エチルヘキサノエートア  
セテート

Ek 第一アルコールエトキシレート

(SYNPERONIC A7)

(86)

El - ジエタノールアミンラウレート  
Em - ノニルフエノールエトキシレート  
(SYNPERONIC NP8)

表 7 表

実施例No	40	41	42	43
成分	組成物中の量(%)			
EBA	10	16	-	-
EEHA	-	-	9	9
E2	-	-	13	9.5
Ea	-	14	-	-
Ei	-	-	9	-
Ek	10	-	-	-
El	5	-	-	-
Em	-	-	-	13
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.5	6.7	3	3.5
水	残部			

## 実施例 44 ~ 53

これらの実施例において、過酸化水素水溶液、gem ジエステル、活性剤及びグリコール系溶媒を含有し、界面活性剤を含有していてもよい溶液を、先ず選択した溶媒を任意の使用界面活性剤と

(87)

表 8 表

実施例 No	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	活性剤 %	溶媒 タイプ	量 %
44	5	18	EBA20	S <sub>1</sub>	57
45	7	13	EBA20	S <sub>2</sub>	60
46	4	7	EBA27	S <sub>3</sub>	62
47	3	12	EBA12	S <sub>4</sub>	73
48	5	22	EBA15	S <sub>5</sub> /S <sub>6</sub>	29/29
49	6	32	EBA12	S <sub>5</sub> /S <sub>7</sub>	25/25
50	5	10	EBA29	S <sub>2</sub>	56
51	4	12	EHA20	S <sub>5</sub>	64
52	4.5	22.5	EHA14	S <sub>5</sub>	63
53	4	13	EHA14	S <sub>1</sub>	69

実施例 44 ~ 53 に対応し、溶媒量はより高く、EBA 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O の割合はそれに応じて低くなっている多数の他の処方を作成した。これらの全ては一相溶液であつた。

実施例 44 及び 45 の貯蔵安定性は各々の試料をゆるく適合するねじ切り密封ポリエチレンビン中で 37℃ で試験し、残留 avox 含量及び EBA 含量を間断的に決定した。2 週間の貯蔵後、組成物からのいかなる溶媒の損失についても考慮した

(89)

混合し、次いで選択した活性剤 (EBA) を導入し、35 重量/重量の過酸化水素水溶液及び必要なら追加の脱イオン水を添加混合することにより製造した。操作は室温で行なつた。

組成物を第 8 表にまとめた。その中の全ての百分率は組成物の重量に基づく。

成分は下記のように略した。

EHA エチリデンヘフタノエートアセテート

S<sub>1</sub> ジプロピレングリコール

S<sub>2</sub> 2-アセトキシエタノール

S<sub>3</sub> ポリエチレングリコール 平均分子量 400

S<sub>4</sub> ポリエチレングリコール 平均分子量 200

S<sub>5</sub> 2-ブトキシエタノール

S<sub>6</sub> ドデシルベンゼンスルホン酸、トリエタノールアミン塩

S<sub>7</sub> ドデシルベンゼンスルホン酸/イソプロピルアミン

(88)

場合でさえも、avox の損失は 3% 未満であり、活性剤の損失は 2 1/2% から逆に明らかに増加しているものにも及んだ。比較として、全量の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を水に代えた対応する組成物は顕著に悪化した。活性剤損失を示し、このことはここでもまたペルオキンド及びこのタイプの活性剤は早すぎたかつ互いに破壊的な相互作用に至るのではないことを示した。もつともその後の使用におけるこのような相互作用は目的とするところである。

## 実施例 54 ~ 59

これらの実施例及び比較例において、温度 40℃ で第 9 表に特記したアニオン性界面活性剤、ノニオン界面活性剤及び溶媒を示した重量比で混合することにより製造した。次いで任意の活性剤を添加混合し、最後に微粉砕した粒子状固体を導入した。

各種の成分は以下のように省略した。

SO ポリエチレングリコール (400 MW)

SN アルコールエトキシレート

(NEODOL 91-8)

(90)

SA	イソプロピルアミンアルキルベンゼンスルホネート (NANSA YS94)
SB	アルコールエトキシレート (SYNPERONIC A7)
BA	エチリデンベンゾエートアセテート
BP	ペルオキシホウ酸ナトリウム-水和物
CP	トリポリリン酸ナトリウム固体
CZ	ゼオライト A ナトリウム
CS	ケイ酸ナトリウム
DS	カルボキシメチルセルロース
DO	光学的増白剤
DD	シリカ粉末 (AEROSIL 200)
DE	エチレンジアミンテトラアセテート (Na塩)

第 9 表

成分名称	実施例/比較例中の重量/重量%						
	実施例 No 54	55	56	57	58	58	C60
SO	50	45	35	35	35	-	-
SN	25	15	20	10	10	8	9
SA	-	15	-	10	10	-	-
SB	-	-	-	-	-	34	40
BA	15	15	15	15	15	15	-
BP	10	10	10	10	10	10	-
CP	-	-	20	20	-	26	33
CZ	-	-	-	-	20	-	-
CS	-	-	-	-	-	4	4
DS	-	-	-	-	-	1	1
DO	-	-	-	-	-	1	1
DD	-	-	-	-	-	-	1
DE	-	-	-	-	-	1	1

組成物の効果を、予め赤ワインで汚した木綿の標本を、垂直攪拌型家庭用洗濯機を模倣した機械である TERGOMETER という名称で U S Testing Corporation から販売されている実験室規模の洗濯機を用いて人肌温度の水 (250 ppm の硬度、Ca:Mg の 3:1 の重量比) 中で 2g/L

(91)

(92)

の濃度で、40℃で10または20分間洗濯することにより測定した。洗濯後、各標本を冷水でリンスし、風乾した。次いで、各標本の反射率(Rf)をその洗濯していない脱み(Ri)及び標本の予め汚染した脱み(Ru)と比較した。測定値から、下記の式から汚れ除去率を計算した。

$$\text{汚れ除去率(\%)} = 100 \times (Rf - Ri) / (Ru - Ri)$$

結果を下記の第2表に示した。なお、洗濯の前後の洗濯水の測定 pH も併記し、更に、商品名 PERSIL Automatic としてユニバー

(Unilever)社から英国で1983年春入手した粒状自動強力洗浄用組成物及び商品名 WISK としてやはりユニバー社からフランスで1983年春入手した液体強力洗浄用組成物各々を 6g/L 用いた比較例洗濯 C61 及び C62 も併記した。

指針として、実施例 54~59 は各々 23 ppm のペルオキシ酸 avox の avox 濃度を与えた。

(93)

第 10 表

実施例 比較例	pH		汚れ除去率(\%)	
	初め	終り	10分	20分
54	8.5	7.2	61	67
55	8.5	7.0	59	63
56	8.4	7.2	66	73
57	8.5	7.1	67	72
58	8.7	7.1	61	66
59	8.8	7.4	68	74
C60	9.3	9.2	49	52
C61	10.3	10.0	56	63
C62	8.5	8.5	56	62

第10表から、ビルダー不添加処方を用いたときでさえ全ての本発明組成物は試験において、直接組成物 C60 より相当良好な性能を示し、かつ全てが2種の市販製品 C61 及び C62 と比べて、これらが本発明組成物の場合の濃度の3倍で使用されていたにもかかわらず、匹敵するかまたは実質的に改善されていたことが分る。

実施例 63 及び比較例 64 及び 65

本実施例において、過酸化水素/ペルオキシ酸

(94)



発生剤の抗微生物活性を立証する。実施例は5重量/重量%のEBA、2重量/重量%の過酸化水素及び13重量/重量%のSYNPERONIC（銘柄NP13）の商標の下で得られるノニルフェノールエトキシレートを含むし、残部が脱イオン水であるマイクロエマルジョンを用いた。比較例64において、過酸化水素を省いた以外は全く同一のエマルジョンを用い、また比較例65において、単純2%過酸化水素溶液を用いた。

各試験において、下に掲げた標準マクロエマルジョンの1種を用いた溶液を $10^6 \sim 10^7$  mfu  $ml^{-1}$ の初期濃度を与えるよう液体殺菌剤中に配合した。微生物

- Ec *Escherichia coli* NCTC 8196（糞便微生物）  
 Pa *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442（尿管病原菌）  
 Sa *Staphylococcus aureus* ATCC 6538（皮膚微生物）  
 Sf *Streptococcus faecalis* ATCC 10541（糞便微生物）  
 (95)

のためには採取しなかつた。各試料を中和し（ $H_2O_2$ が存在する場合は0.025%のカタラーゼ及び/またはEBAが存在する場合は3%のノニオン性界面活性剤TWEENを使用した）、微生物の残留数を、試料を寒天板上37℃で48時間培養することにより決定した。

微生物の残留及び初期数を比較し、生存微生物の99.99%の減少を達成するのに必要な接触時間を下記の第11表に掲げた。Kは99.99%の殺生率が5分未満で達成されたことを示し、 $k$ はB<sub>0</sub>について15分未満で達成されたことを示す。他に記載した時間は所望の殺生率が達成されたことを示す最初の測定であり、実際の時間はそれと前の接触時間との間の時間である。NAは24時間経過しても所望の殺菌率が得られなかつたことを示し、一は試験を行なかつたことを示す。

(97)

- Ca *Candida albicans* ATCC 10231（腔病原菌）  
 Bs *Bacillus subtilis* NCTC 10452（孢子形成体）

下に掲げたように、5種の異なる治療法を用いた。A～Cにおいて、殺菌剤を漸増的希釈形態で用い、またD及びEにおいて、有機物汚染の効果を模倣した。

## 治療法

- A 殺菌剤：純粋 × 0.9  
 B 殺菌剤：純粋 × 0.5  
 C 殺菌剤：純粋 × 0.1  
 D 殺菌剤：純粋 × 0.25；2.5%（重量/重量）の酵素抽出物存在  
 E 殺菌剤：純粋 × 0.1；4.0%（重量/重量）の酵素抽出物存在。

全ての試験は試験室周囲温度（約20～25℃）で行なつた。間歇的に、すなわち、5、10、30分及び1、2、4、7、18及び24時間後に1mlずつの試料を抽出した。5及び10分の試料はBs  
 (96)

微生物	治療法	第 11 表 最小接触時間		
		Ex 63	C64	C65
Ea	A	K	2hr	10min
	B	K	—	30min
	C	K	—	—
	D	K	—	30min
	E	K	—	—
Pa	A	K	30min	5min
	B	K	—	NA
	C	K	—	—
	D	10 min	—	NA
	E	30 min	—	—
Sa	A	K	7hr	10min
	B	K	—	NA
	C	K	—	—
	D	2hr	—	NA
	E	4hr	—	—
Sf	A	K	18hr	30min
	B	K	—	1hr
	C	K	—	—
	D	1hr	—	30min
	E	12hr	—	—
Ca	A	K	NA	2hr
	B	K	—	7hr
	C	2hr	—	—
	D	2hr	—	4hr
	E	4hr	—	24hr
Bs	A	K	NA	24hr
	B	K	—	NA
	C	4hr	—	—
	D	7hr	—	NA
	E	24hr	—	—

(98)

第11表から、本発明生成物が比較生成物、すなわち過酸化水素または過オキシ酸発生剤のいずれかが省略されているもの、のいずれよりも若しく効果的であることが明らかに分る。第二に、本発明生成物は様々な一般に遭遇する微生物を殺すことができ、従つて、伊所も含めいかなる壁面やまた同様に再循環水のような水性媒体用の家庭用消毒剤としてのその効果を立証した。

代理人 弁護士 秋 沢 政 光  
他1名

(99)

特開昭59-205357 (26)

自 発  
~~特 許 補 正 書~~  
~~特 許 補 正 書~~

手続補正書

昭和59年5月15日

特許庁 長官 殿

1. 事件の表示

特 願昭59-第74830号

2. 発明の名称

過酸素化合物の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出 発 人

住 所 (居所) イギリス国 ロンドン市、ダブリュー1アールオー・

ビー・イー、ハノーバースクエア14番、ハノーバーハウス内

氏 名 (名称) インテロックス・ケミカルズ・リミテッド

4. 代 理 人

居 所 東京都中央区日本橋兜町12番1号 太洋ビル

氏 名 (5792) 弁護士 秋 沢 政 光



5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 (発送)

拒絶理由通知

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

明細書

8. 補正の内容 別紙の通り 手書明細書のアイソ淨書(内容に変更なし)



DELPHION

No active trail

Select CR

Stop tracking

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Log Out

Work Files

Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent Help

The Delphion Integrated View: INPADOC Record

Buy Now: ☒ PDF | [More choices...](#)

Tools: Add to Work File: 

Create new Work File

Add

View: Jump to: 

Top

☒ [Email this to a friend](#)

🔍 Title:

**JP59205357A2:**  
**KASANSOKAGOBUTSUNOSEIZOHOHOMANUFACTURE OF PEROXYGEN COMPOUND**

🔍 Country:

**JP** Japan

🔍 Kind:

**A2** Document Laid open to Public inspection

🔍 Inventor:

**UIRIAMU RONARUDO SANDAASON;**

🔍 Assignee:

**INTEROTSUKUSU CHEM LTD**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

🔍 Published / Filed:

**1984-11-20 / 1984-04-13**

🔍 Application Number:

**JP1984000074830**

🔍 IPC Code:

**C07C 179/18; A01N 37/16; C07C 178/00; C11D 7/54;**

🔍 ECLA Code:

None

🔍 Priority Number:


**1983-04-14 GB1983000010081**  
**1983-10-26 GB1983000028655**

🔍 INPADOC Legal Status:

None      **Buy Now:** [Family Legal Status Report](#)

🔍 Designated Country:

**AT BE DE FR GB IT LU NL SE**



High Resolution

🔍 Family:

Buy PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">YU0068184A</a>	1988-04-30	1984-04-13	PROCESS FOR OBTAINING PEROXI ACIDS
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">US4541944</a>	1985-09-17	1984-04-09	Compositions and processes employing activators for the generation of peroxyacids
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">JP59205357A2</a>	1984-11-20	1984-04-13	KASANSOKAGOBUTSUNOSEIZOHOH
	<a href="#">GB8328655A0</a>	1983-11-30		
	<a href="#">GB8310081A0</a>	1983-05-18		
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">ES8605571A1</a>	1986-09-01	1984-04-13	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION LIQUIDA QUE CONTIENE UN GENERADOR SE

<http://www.delphion.com/details?pn=JP59205357A2>

2005/10/05

				POROXIACIDO Y PEROXIDO DE HIDROGENO O UN ADICTO DEL MISMO.
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">ES8604638A1</a>	1986-07-01	1985-07-01	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GEM-DIESTERES GENE-RADORES DE PEROXIACIDOS
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">ES0544775A5</a>	1986-02-28	1985-07-01	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GEM-DIESTERES GENE-RADORES DE PEROXIACIDOS
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">ES0544775A1</a>	1986-02-01	1985-07-01	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GEM-DIESTERES GENE-RADORES DE PEROXIACIDOS
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">ES0531633A5</a>	1986-04-16	1984-04-13	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION LIQUIDA QUE CONTIENE UN GENERADOR SE POROXIACIDO Y PEROXIDO DE HIDROGENO O UN ADICTO DEL MISMO.
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">ES0531633A1</a>	1986-03-16	1984-04-13	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION LIQUIDA QUE CONTIENE UN GENERADOR SE POROXIACIDO Y PEROXIDO DE HIDROGENO O UN ADICTO DEL MISMO.
<input type="checkbox"/>	<a href="#">EP0125781B1</a>	1987-08-12	1984-04-09	Peroxygen compounds
<input type="checkbox"/>	<a href="#">EP0125781A1</a>	1984-11-21	1984-04-09	Peroxygen compounds
	<a href="#">DE3465334C0</a>	1987-09-17	1984-04-09	PEROXYGEN COMPOUNDS
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">CA1214607A1</a>	1986-12-02	1984-04-16	PEROXYGEN COMPOUND COMPOSITIONS
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">BR8401735A</a>	1984-11-20	1984-04-13	PROCESSO PARA A GERACAO DE UMA ESPECIE DE PEROXIACIDO, COMPOSICAO E PROCESSO DE LAVAGEM
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">AT0028895E</a>	1987-08-15	1984-04-09	PEROXYD-ZUSAMMENSETZUNGEN.
17 family members shown above				

Other CHEMABS 102(08)064010K

Abstract Info:



Nominate this for the Gallery...

THOMSON

Copyright © 1997-2005 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)